

0-802789

На правах рукописи



**БУДЕЕВА АННА ВИКТОРОВНА**

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАСТВОРНОГО  
ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА, ИЗОПРЕНА И БУТАДИЕНА**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Казань–2013

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки эластомеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и лаборатории синтеза каучуков ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим».

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

**Вольфсон Светослав Исаакович**

**Официальные оппоненты:**

**Виноградова Людмила Викторовна,**

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



827787

**Кутырев Геннадий Андреевич,**

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени С.В. Лебедева», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «13» ноября 2013 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68.

Автореферат разослан «3» октября 2013 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета

Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последнее время потребители шин выдвигают все более высокие требования к эксплуатационным и экологическим характеристикам данной продукции. Для обеспечения требуемого уровня, соответствующих характеристик, ведущие производители автомобильных покрышек стремятся к применению в протекторных резинах новых каучуков, позволяющих снизить сопротивление качению протектора, улучшить сцепные характеристики шины.

Существуют различные подходы к достижению этой цели, например, использование на стадии приготовления резин перспективных осажденных кремнекислотных наполнителей вместо традиционного технического углерода, а также применение в рецептурах резиновых смесей нескольких видов каучуков, в том числе модифицированных различными способами. Как правило, наилучших свойств шинного протектора удастся достичь при использовании в рецептурах комбинации каучуков (БСК, СКД, СКИ или натуральный) в различных соотношениях, в зависимости от характеристик каждого из каучуковых компонентов. Применение в рецептуре нескольких видов каучукового сырья влечет за собой повышение энергозатрат на стадии резиносмешения и ряд других проблем экономического характера. В соответствии со сказанным, актуальным является создание такого эластомера, который сочетал бы в себе полезные свойства каждого из каучуковых компонентов протекторной резины. К таким эластомерам относится стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (СИБК), позволяющий заменить комбинацию каучуков в протекторе шины.

Применение тройного сополимера в составе протекторных резин позволит снизить теплообразование, повысить сцепление с мокрым дорожным покрытием, износостойкость, увеличить стойкость резины к проколам и порезам.

Поскольку в России производство СИБК отсутствует, а за рубежом данный каучук производят компании «Goodyear Tire and Rubber Company», «Zeon Corporation», то разработка синтетических подходов к получению принципиально нового для Российской Федерации продукта является актуальной задачей. Её решение позволит организовать отечественное производство СИБК и применять его в производстве высококачественных шин премиум класса с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Цель диссертационной работы** является исследование основных закономерностей синтеза стирол-изопрен-бутадиенового каучука и его химической модификации.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Исследование основных закономерностей процесса сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена в присутствии иницирующих систем на основе *n*-бутиллития и различных электронодонорных добавок, таких как тетрагидрофурфурилат натрия, тетрагидрофурфурилат калия, ди-*трет*-бутиловый эфир этиленгликоля,  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин.
2. Поиск оптимальных условий, обеспечивающих получение СИБК заданного состава и микроструктурных характеристик для достижения улучшенного комплекса свойств резин для шинных протекторов.
3. Исследование различных подходов к химической модификации СИБК, в том числе, получение полимера разветвленного строения.
4. Разработка способа получения статистического СИБК, модифицированного доступными и широко применимыми в технологии модификаторами, в частности, кетоном Михлера и *N*-метилпирролидоном.

5. Получение укрупненных лабораторных партий СИБК линейного и разветвленного строения, а также СИБК модифицированного различными методами и испытание в составе резин для шинных протекторов.

**Достоверность полученных результатов** определяется их согласованностью с основными теоретическими представлениями в области анионной (со)полимеризации, создания резиновых композиций и резин. Полученные данные подвергались статистической перепроверке и были получены с привлечением современных методов физико-механических испытаний и физико-химических методов исследования.

**Научная новизна** работы состоит в том, что:

- Установлены кинетические закономерности процесса анионной сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена с применением различных анионных иницирующих систем (скорость роста, константы роста, энергия активации, константы передачи цепи). Впервые рассчитаны константы сополимеризации для СИБК при использовании бинарных и тройных иницирующих систем.

- Разработана тройная иницирующая система, приводящая к получению СИБК с требуемым составом и необходимыми микроструктурными характеристиками, на его основе получены резиновые смеси и вулканизаты обладающие улучшенным комплексом физико-механических, упруго-гистерезисных и других свойств.

- Исследованы процессы химической модификации СИБК различными функционализирующими и разветвляющими агентами, позволяющими улучшить комплекс упруго-гистерезисных и физико-механических свойств резиновых смесей и вулканизатов на его основе.

- Впервые разработан двухпоточный способ получения разветвленного модифицированного СИБК, сбалансированного по микро- и макроструктурным характеристикам и обеспечивающего улучшение эксплуатационных свойств протекторных резин.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что:

Разработаны оптимальные условия и технологические режимы получения тройных растворных СИБК, которые перспективны для создания производства новых конкурентоспособных продуктов и расширения марочного ассортимента эластомеров, выпускаемых в РФ.

На основе проведенной предварительной оценки показателей резиновых смесей и вулканизатов на основе СИБК установлена возможность применения разработанного тройного каучука в шинной промышленности при изготовлении протекторов высокоскоростных и других шин в качестве замены двух и/или трех каучуков общего назначения.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Использование иницирующих систем на основе *n*-бутиллития и электронодонорных добавок позволяет получать СИБК заданного состава и микроструктурных характеристик для достижения улучшенного комплекса свойств резин на его основе, при этом наиболее эффективной иницирующей системой является *n*-бутиллитий – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин – тетрагидрофуруриллат натрия.

- Применение различных подходов химической модификации СИБК позволяет улучшить комплекс упруго-гистерезисных и физико-механических свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе СИБК модифицированного каучука.



**Личный вклад автора.** Автор принимал активное участие в проведении экспериментов, разработке методик исследования, анализе полученных результатов и формулировке выводов, а также в подготовке материалов и печатных публикаций.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на XIII Международной конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – 5 Кирпичниковские чтения (Казань, 2009); на Второй Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010» (Москва, 2010); на XVI и XVII Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии» (Москва 2010, 2011); на «Научно-практической конференции. Проблемы и инновационные решения в химической технологии «ПИРХТ-2010»» (Воронеж, 2010); на Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); на седьмой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2011); на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2012» (Москва, 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций и тезисы 8 докладов, 2 патента РФ.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы. Работа изложена на 167 страницах, включает 45 таблиц, 69 рисунков и 18 схем. Список литературы содержит 192 наименования.

## **ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объектом исследования являются тройные сополимеры стирола, изопрена и бутадиена (СИБК), а также СИБК, полученные посредством химической модификации, реализуемой различными подходами.

В работе были использованы следующие физико-химические методы исследования и методы физико-механических испытаний: титриметрия, газовая хроматография, инфракрасная спектроскопия, методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР  $^1\text{H}$ ), гелипроникающая хроматография, дифференциально-сканирующая калориметрия, определение вязкости по Муни, метод оценки длинноцепного разветвления каучука, термогравиметрический анализ. Для анализа резиновых смесей и вулканизатов на основе СИБК использовались такие современные методы исследования, как: определение упруго-гистерезисных свойств на анализаторе DMA, определение твердости по Шору (А), эластичности по отскоку, истираемости по Шонпер-Шлобаху (метод Б), дифференциальный механический анализ.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Для решения поставленной в диссертации основной задачи – разработки метода получения каучука, способного полностью заменить два или три каучука в составе резины, прежде всего, необходимо было исследовать основные закономерности процессов сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена в неполярной среде на иницирующих системах *n*-бутиллитий – электронодонор.

Для получения улучшенного комплекса свойств резин на основе СИБК необходимо, чтобы каучук обладал определенными микроструктурными характеристиками,

а именно содержание 1,2-полибутадиеновых звеньев на бутадиеновую часть в диапазоне от 35 до 45% масс. и содержание 3,4-полиизопреновых звеньев на изопреновую часть от 40 до 50% масс.

Проведение разветвления и/или функционализации по длине или по концам полимерной цепи позволит получить разнообразное количество новых марок СИБК, обладающих требуемым набором характеристик для каждого потребителя.

### 1. Бинарные иницирующие системы

На первом этапе работы изучены основные кинетические закономерности процесса сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена на бинарных иницирующих системах и сделан расчет констант скоростей роста полимерной цепи, энергии активации, констант передачи цепи и констант сополимеризации.

В анионной полимеризации активные центры существуют в виде различных форм, различающихся по своей реакционной способности и стереоспецифичности – поляризованных молекул (1), контактных ионных пар (2), сольватно-разделенных ионных пар (3), свободных ионов (4):



При полимеризации на литийорганических соединениях в алифатических растворителях образуется полимер, имеющий в составе звенья бутадиена и изопрена преимущественно 1,4-строения. Это связано с тем, что активные центры в углеводородных растворителях существуют в форме поляризованных молекул (1) и в небольшом количестве в виде контактных ионных пар (2). На центрах первого типа идет 1,4-присоединение, а на вторых – 1,2-присоединение. При введении в каталитическую систему электронодонора, последний образует комплекс с ионом лития, что способствует увеличению поляризации связи  $\sim C-Li$  и, кроме этого, он препятствует бидентатной координации диена. В результате содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части и 3,4-звеньев в изопреновой части возрастает. Из этого следует, что для получения каучука с высоким содержанием винильных звеньев необходимо вводить так называемые электронодонорные соединения.

В качестве электронодонорных добавок (ЭД) были выбраны три различных класса соединений: алколюляты щелочных металлов (тетрагидрофурфурилат натрия, тетрагидрофурфурилат калия), третичные амины ( $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин), эфиры этиленгликоля (ди-*трет*-бутиловый эфир этиленгликоля). Молярное соотношение инициатор/ЭД варьировалось в интервале 1–(0,1–1,0).

При проведении процесса сополимеризации в углеводородных растворителях на литийорганических соединениях без введения полярной добавки реакционная способность мономеров возрастает в ряду стирол  $\rightarrow$  изопрен  $\rightarrow$  бутадиен. Таким образом, сополимер преимущественно обогащается диеновыми компонентами. В первой стадии (образование активного центра) конформация мономерной молекулы фиксируется образованием циклического  $\pi$ -аллильного комплекса, что обеспечивает стереоспецифичность второй стадии – присоединения мономера к отрицательно поляризованному концу цепи. Такой характер протекания процесса носит название анионно-координационного (рис. 1, схема 1).

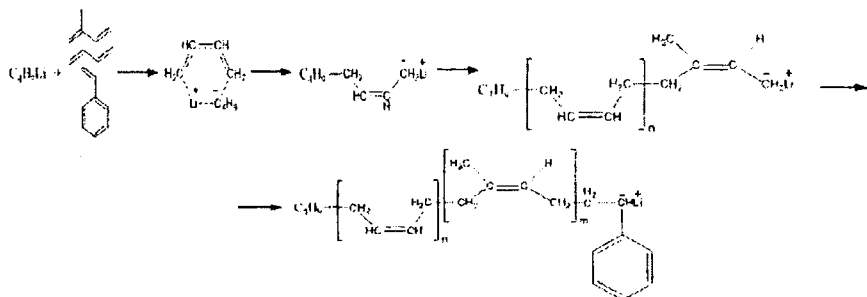


Схема 1. Реакции сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена на  $n$ -бутиллитии.

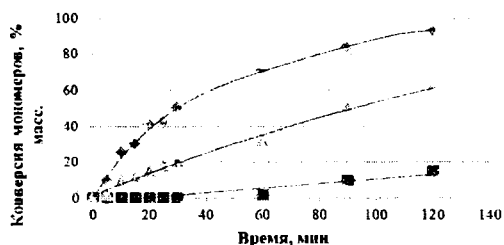


Рис.1. Зависимость конверсии мономеров от времени синтеза для иницирующей системы  $n$ -бутиллитий.

● Конверсия Bt, % ■ Конверсия St, % ▲ Конверсия Is, %

При введении небольшого количества электронодонорных добавок, характер процесса меняется, вследствие сольватации противоиона, а активность мономеров располагается следующим образом: бутадиен (изопрен) → стирол. В этом случае можно говорить об анионном характере протекания процесса (схема 2 и 3).

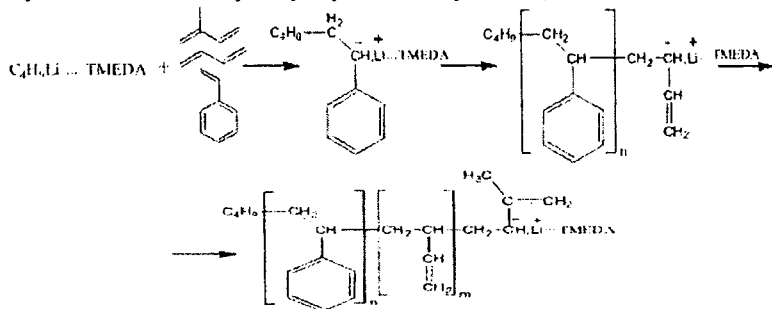


Схема 2. Реакция сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена на иницирующей системе  $n$ -бутиллитий – ТМЭДА.

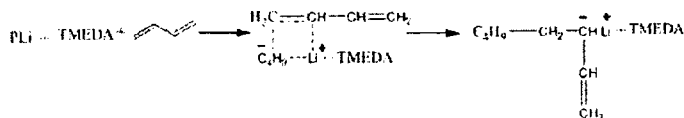


Схема 3. Реакция присоединения бутадиена к полимерной цепи на иницирующей системе  $n$ -бутиллитий – ТМЭДА.

В табл. 1 приведены константы скорости роста цепи мономеров в процессе их сополимеризации с применением бинарных иницирующих систем на основе *n*-бутиллития, полученных с использованием упомянутых выше ЭД.

Таблица. 1. Константы скорости роста цепи мономеров с применением бинарных систем

ЭД/ <i>n</i> -BuLi, [моль/моль]	$k_p$ , л/моль·с		
	бутадиен	стирол	изопрен
Тетрагидрофурурилат натрия (ТГФН)			
0,1	0,15	0,18	0,11
0,5	0,50	1,28	0,11
1,0	1,16	2,89	0,35
Тетрагидрофурурилат калия (ТГФК)			
0,1	0,08	0,33	0,13
0,5	0,38	3,48	0,11
1,0	1,41	5,14	0,39
N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА)			
0,1	0,23	0,06	0,14
0,5	0,35	0,39	0,30
1,0	0,43	0,61	0,36
Ди- <i>трет</i> -бутиловый эфир этиленгликоля (ДТБЭЭГ)			
0,1	0,20	0,02	0,11
0,5	0,17	0,08	0,09
1,0	0,24	0,14	0,10

Примечание: [n-BuLi]=0,015 моль/л; [Bt]=0,72 моль/л; [St]=0,32 моль/л; [Is]=0,57 моль/л

Исследования проводили при температуре 60 °С в среде гексан-гептановой фракции (нефрас), что обусловлено особенностями производственной базы большинства заводов по производству синтетических каучуков в России.

Из результатов расчета констант скоростей роста, представленных в табл. 1, следует, что в присутствии полярных добавок, таких как ТМЭДА и ДТБЭЭГ, не всегда образуются прочные высшие сольваты, экранирующие поле противоиона, в присутствии которых осуществляется анионный характер протекания процесса. Можно предположить, что в ряде систем при наличии низких концентраций электронодонорной добавки или в средах с относительно низкой сольватирующей способностью образуются слабо сольватированные центры, которые также иницируют процессы координационной полимеризации.

Наиболее близки константы скорости роста всех трёх мономеров при использовании ТГФН в соотношении с инициатором, равным 0,1 и ТМЭДА в соотношении с инициатором, равным 0,5 (табл. 1).

Дополнительную информацию о влиянии электронодоноров дают результаты расчетов кинетических параметров процесса сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена при различном соотношении ЭД/*n*-BuLi, которые приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания электронодонора происходит увеличение скорости процесса для всех типов полярных добавок. Стоит отметить, что скорость роста полимерной цепи при использовании алкоколятов



щелочных металлов (при мольном соотношении ЭД/*n*-BuLi более 0,1) примерно в 2-10 раз выше, чем для других ЭД. Это возможно объяснить тем, что при использовании в качестве полярных добавок алкоголятов щелочных металлов (схема 3.5. и 3.6.), предположительно полимеризация протекает преимущественно по анионному типу с преобладанием активных центров в виде разделенных ионных пар (схема 3.1 (4)). На центрах данного типа скорость роста полимерной цепи выше, чем при образовании других типов активных центров. Поскольку ТГФН содержит алкоголятную группу, то можно предположить, что помимо поляризации связи C–Li, происходит и обменная реакция между противоионом растущей полимерной цепи и щелочным металлом алкоголята:

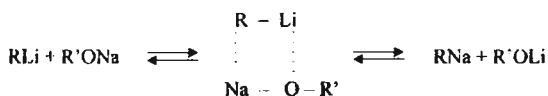


Таблица. 2. Кинетические параметры процесса сополимеризации

Иницирующая система	$k_p$ , л/моль*с	$V_p \cdot 10^2$ , моль/л*с	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль
<i>n</i> -бутиллитий	0,068	0,015	-
ТГФН/ <i>n</i> -BuLi (0,1)	0,44	0,34	43,58
ТГФН/ <i>n</i> -BuLi (0,5)	1,90	1,25	38,15
ТГФН/ <i>n</i> -BuLi (1,0)	4,40	3,00	33,76
ТГФК/ <i>n</i> -BuLi (0,1)	0,54	0,34	47,50
ТГФК/ <i>n</i> -BuLi (0,5)	4,00	2,20	42,66
ТГФК/ <i>n</i> -BuLi (1,0)	6,94	4,33	37,99
ТМЭДА/ <i>n</i> -BuLi (0,1)	0,48	0,40	66,05
ТМЭДА/ <i>n</i> -BuLi (0,5)	1,04	0,73	63,37
ТМЭДА/ <i>n</i> -BuLi (1,0)	1,40	0,90	55,29
ДТБЭЭГ/ <i>n</i> -BuLi (0,1)	0,30	0,30	68,17
ДТБЭЭГ/ <i>n</i> -BuLi (0,5)	0,33	0,30	63,05
ДТБЭЭГ/ <i>n</i> -BuLi (1,0)	0,48	0,43	57,19

Примечание: [*n*-BuLi]=0,015 моль/л; [Мономеров]=1,6 моль/л

Проведенный расчет энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) процесса полимеризации бутадие-на в присутствии изучаемых иницирующих систем показал, что увеличение мольного соотношения ЭД/инициатор с 0,1 до 1,0 почти для всех систем происходит снижение энергии активации (табл.2). По всей видимости, ЭД, обладающий высокой сольватирующей способностью, приводит к существенному изменению полярности связи C–Li, при этом порядок значений  $k_p$  и  $E_{\text{акт}}$  позволяет допустить, что часть активных центров, переходит в состояние сольватно-разделенных ионных пар или в свободные ионы.

На основе констант сополимеризации можно сделать вывод о механизме и скоростях протекающих реакций, предсказать состав сополимеров, получить представление о распределении мономерных звеньев в макромолекулах.

Для определения констант сополимеризации трехкомпонентной системы стирол–изопрен–бутадиен были выбраны два метода: Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, исходя из условий проведения анионной сополимеризации. По этим методам рассчи-

тивали константы сополимеризации трех соответствующих двухкомпонентных систем стирол–изопрен, стирол–бутадиен, бутадиен–изопрен.

Расчет констант сополимеризации проводился для иницирующих систем  $n\text{-BuLi}$  – ТГФН (в соотношении 1/0,1) и  $n\text{-BuLi}$  – ТМЭДА (в соотношении 1/0,5).

В табл. 3 представлены результаты расчетов, из которых видно, что рассчитанные константы сополимеризации для двух различных методов имеют очень хорошую сходимость.

Таблица. 3. Константы сополимеризации бутадиена, изопрена и стирола

Методы определения констант сополимеризации	Бутадиен	Изопрен	Бутадиен	Стирол	Изопрен	Стирол
	$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$R_{31}$	$r_{23}$	$r_{32}$
ТГФН/ $n\text{-BuLi}$ = 0,1						
Майо-Льюиса	1,42	0,75	1,56	0,73	1,04	0,92
Келсна и Тюдеша	1,33	0,81	1,40	0,70	1,15	0,87
ТМЭДА/ $n\text{-BuLi}$ = 0,5						
Майо-Льюиса	1,55	0,61	0,48	1,66	0,58	1,42
Келсна и Тюдеша	1,50	0,76	0,41	1,35	0,64	1,40

Примечание:  $[n\text{-BuLi}] = 0,015$  моль/л;  $[Bt] = 0,74$  моль/л;  $[St] = 0,34$  моль/л;  $[Is] = 0,52$  моль/л

Полученные данные констант сополимеризации подтверждают кинетические расчёты, описанные нами выше. Судя по результатам, мономеры в полимерной цепи имеют статистическое распределение, т.е. выполняется условие  $r_1 \cdot r_2 = 1$  для следующих пар мономеров: стирол-изопрен, стирол-бутадиен, бутадиен-изопрен. При статистической сополимеризации чаще всего встречаются случаи  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$  или  $r_1 < 1$ ,  $r_2 > 1$ , т.е. когда один из мономеров обладает более высокой активностью по отношению к обоим растущим центрам, что и видно из результатов, представленных в табл. 4. При использовании в качестве ЭД ТМЭДА (при соотношении ЭД/ $n\text{-BuLi}$ , равном 0,5) константа сополимеризации стирола с изопреном (бутадиеном) больше 1. При использовании ТГФН константы сополимеризации стирола и изопрена близки к 1.

Для проверки надежности расчета констант сополимеризации использовали метод произведений вероятностей, предложенный Дж. Хэмом. Упрощенное уравнение данного метода имеет вид:

$$r_{13}r_{21}r_{32} = r_{12}r_{31}r_{23}$$

Таким образом, проверка расчетов выявила, что оцененные нами константы сополимеризации стирол–изопрен, стирол–бутадиен, бутадиен–изопрен верны.

Следующим важным этапом работы являлось изучение влияния электронодонных добавок на микроструктуру получаемого тройного сополимера. Как уже отмечалось выше, при полимеризации диенов в углеводородных растворителях без ЭД в основном формируются звенья 1,4-структуры.

На рис. 2-3 представлены результаты влияния природы и концентрации ЭД на микроструктуру СИБК (содержание 1,2-полибутадиеновых звеньев и 3,4-полиизопреновых звеньев).

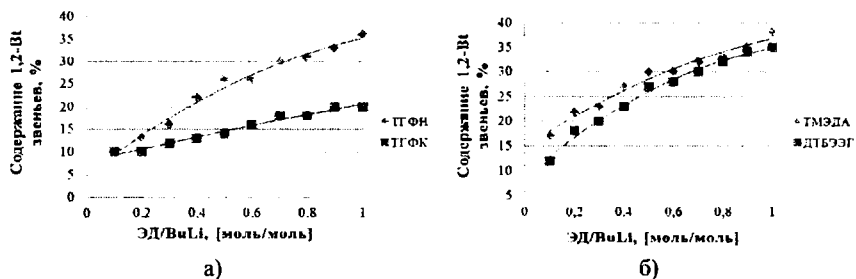


Рис. 2. Зависимость содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой части СИБК от мольного соотношения ЭД/*n*-BuLi; а) ЭД – ТГФК, ТГФН; б) ЭД – ТМЭДА, ДТБЭЭГ.

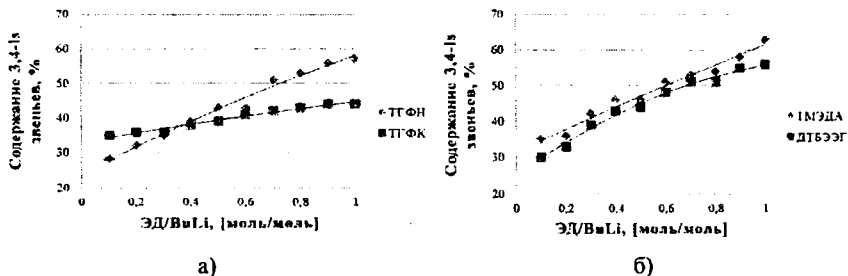


Рис. 3. Зависимость содержания 3,4-звеньев в изопреновой части СИБК от мольного соотношения ЭД/*n*-BuLi, ЭД – ТГФК, ТГФН; ЭД – ТМЭДА, ДТБЭЭГ.

Из данных рис. 2-3 видно, что введение небольшого количества ЭД позволяет получить СИБК с содержанием 1,2-звеньев в бутадиеновой части от 10 до 35%, 3,4-звеньев в изопреновой части от 30 до 60%. Было установлено, что при использовании в качестве электронодонора ТГФК наблюдается лишь незначительное повышение 1,2-полибутадиеновых (максимум до 20% мас.) и 3,4-полиизопреновых звеньев (максимум 45% мас.) в отличие от остальных ЭД. Иницирующая система *n*-BuLi – ТГФК при мольном соотношении ЭД/инициатор = 0,1-1,0 не позволяет получать тройной сополимер с варьированием микроструктуры в широких пределах.

Также из результатов видно, что ни одна из дозровок ЭД, выбранная нами по результатам кинетических исследований, не приводит к получению необходимой микроструктуры СИБК (содержание 1,2-звеньев в бутадиеновой части – 35–45%, 3,4-звеньев в изопреновой части – 40–50%). Повышение содержания ЭД предположительно может спровоцировать возникновение реакции передачи цепи на растворитель и на мономер. Более того, повышенное содержание ЭД может негативно сказываться на осуществлении последующей стадии постполимеризационной модификации полимера, позволяющей в ряде случаев дополнительно улучшить совместимость каучука с перспективными наполнителями и свойства протекторных резин. Поэтому актуальной задачей работы являлось рассмотрение эффекта синергизма, т.е. использование совместно двух ЭД, но в меньшем количестве.

## 2. Тройные иницирующие системы

На данном этапе работы исследовано влияние присутствия ТМЭДА в составе иницирующей системы *n*-бутиллитий – ТГФН на кинетические закономерности

процесса сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена. Мольное соотношение ТГФН/*n*-бутиллитий оставалось постоянным и равнялось 0,1.

На рис. 4-6 представлены зависимости конверсии мономеров от времени проведения реакции, из которых видно, что сближение констант скорости роста цепи для каждого мономера достигается при использовании различных соотношений ТМЭДА / *n*-бутиллитий для трехкомпонентных иницирующих систем, содержащих одновременно и ТМЭДА, и ТГФН.

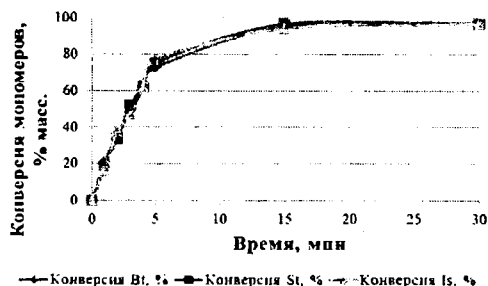


Рис. 4. Зависимости конверсий мономеров от времени для каталитической системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА; ТМЭДА/*n*-BuLi = 0,1.

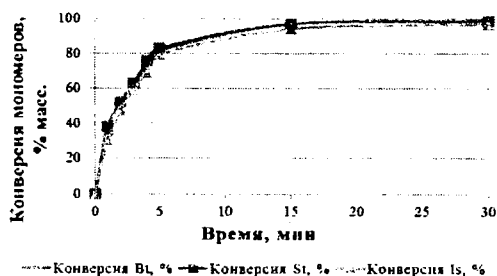


Рис. 5. Зависимости конверсий мономеров от времени для каталитической системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА; ТМЭДА/*n*-BuLi = 0,2.

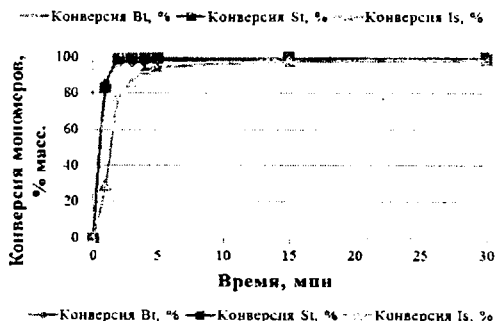


Рис. 6. Зависимости конверсий мономеров от времени для каталитической системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА; ТМЭДА/Li = 0,5.

При проведении синтеза СИБК под действием тройной иницирующей системы наблюдается преобладание анионного характера протекания процесса, так как реакционная способность мономеров возрастает в следующем порядке: диеновые компоненты затем стирол.

В табл. 4 представлены результаты расчётов скорости стадии роста цепи и констант скорости по мономерам процесса сополимеризации на тройной иницирующей системе с различным соотношением ТМЭДА к *n*-бутиллитию при постоянном содержании ТГФН.

Таблица. 4. Кинетические параметры процесса (система *n*-бутиллитий – ТМЭДА – ТГФН)

Иницирующая система		стирол	изопрен	бутадиен
<i>n</i> -бутиллитий – ТМЭДА – ТГФН (1/0,5/0,1)	$k_p$ , л/моль·с	2,57	0,82	2,41
	$V_p$ , моль/л·с	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$
<i>n</i> -бутиллитий – ТМЭДА – ТГФН (1/0,2/0,1)	$k_p$ , л/моль·с	0,52	0,43	0,48
	$V_p$ , моль/л·с	$0,63 \cdot 10^{-2}$	$0,53 \cdot 10^{-2}$	$0,59 \cdot 10^{-2}$
<i>n</i> -бутиллитий – ТМЭДА – ТГФН (1/0,1/0,1)	$k_p$ , л/моль·с	0,51	0,44	0,35
	$V_p$ , моль/л·с	$0,39 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$0,27 \cdot 10^{-2}$

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что наибольшее сближение констант роста для всех трех мономеров характерно для иницирующей системы с соотношением ТМЭДА/*n*-BuLi, равным 0,2.

Важно также отметить (табл.5), что при увеличении содержания ТМЭДА с 0,1 до 0,5 в иницирующей системе приводит к существенному увеличению скорости сополимеризации, примерно в 7 раз.

Таблица. 5. Кинетические параметры стадии роста полимерной цепи для системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА

ТГФН/ <i>n</i> -BuLi, [моль/моль]	ТМЭДА/ <i>n</i> - BuLi, [моль/моль]	$k_p$ , л/моль·с	$V_p \cdot 10^2$ , моль/л·с	$E_{акт}$ , кДж/моль
0,1	0,1	1,30	1,04	48,18
	0,2	1,43	1,80	45,03
	0,5	5,80	7,14	39,65

Примечание: [*n*-BuLi]=0,015 моль/л; [Мономеров]=1,5 моль/л; T=60°C

В табл. 6 представлен расчет констант сополимеризации двумя методами на тройной иницирующей системе с выбранными соотношениями ЭД/*n*-BuLi.

Таблица. 6. Константы сополимеризации бутадиена, изопрена и стирола при использовании иницирующей системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА (1/0,1/0,2)

Методы определения констант сополимеризации	Бутадиен	Изопрен	Бутадиен	Стирол	Изопрен	Стирол
	$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	$r_{23}$	$r_{32}$
Майо-Льюиса	1,10	0,89	0,92	1,16	0,85	1,24
Келена и Тюдеша	1,19	0,81	0,90	1,26	0,86	1,30

Расчет констант сополимеризации для системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА (1/0,1/0,2) показал, что выбранная система действительно является оптимальной для синтеза СИБК с заданной микроструктурой. Судя по результатам, мономеры в полимерной цепи имеют статистическое распределение.

Изучение микроструктуры СИБК, полученного на иницирующей системе *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА, показало (рис. 7), что необходимые заданные микроструктурные характеристики (содержание 1,2-полибутадиеновых звеньев – 35-45% масс., содержание 3,4-полиизопреновых звеньев – 40-50% масс) достигаются уже при мольном соотношении ТМЭДА/инициатор, равном 0,1.

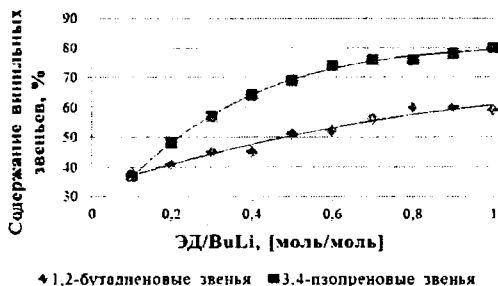


Рис. 7. Зависимость содержания винильных звеньев СИБК от мольного соотношения ТМЭДА/*n*-BuLi.

Повышение содержания ТМЭДА до 1,0 приводит к значительному увеличению 1,2-полибутадиеновых звеньев (до 60% мас.) и 3,4-полиизопреновых звеньев (до 80% мас.).

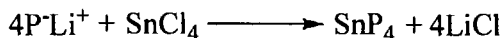
Таким образом, разработанная тройная иницирующая система позволяет добиться эффективного сближения констант сополимеризации мономеров и четко регулировать микроструктуру получаемого СИБК, что наряду со сравнительно небольшими дозировками электронодонорных добавок позволяет при необходимости осуществлять последующие стадии химической модификации тройного сополимера бутадиена, стирола и изопрена.

### 3. Химическая модификация СИБК

Химическая модификация каучуков является одним из важнейших инструментов, позволяющих улучшить те или иные свойства полимерного материала. Существует несколько способов проведения химической модификации. В данной работе рассмотрена модификация по концам полимерной цепи за счет разветвляющихся (РА) либо функционализирующих агентов (ФА), а также с использованием комбинированного способа, сочетающего указанные выше.

Разветвление (со)полимеров влияет на такие их характеристики как кристалличность, пласт-эластичные свойства, вязкость расплавов, давая возможность создания новых сополимерных материалов с улучшенными показателями перерабатываемости.

В качестве разветвляющих агентов использовали тетрахлорид олова и дибутиловодихлорид. Схема взаимодействия «живых» полимерных цепей с разветвляющими агентами может быть представлена следующим образом (на примере реакции с тетрахлоридом олова):



Было изучено влияние различных дозровок РА на степень разветвления, которая, согласно литературным данным, должна находиться в пределах 30-35%. В результате подтверждена эффективность  $SnCl_4$  как разветвляющего агента при мольном соотношении РА/*n*-BuLi = 1/(30-40). Среднемассовая молекулярная масса разветвленных образцов во всех случаях была значительно выше по сравнению с  $M_w$  соответствующих образцов до реакции разветвления. На рис. 8 представлены гел-хроматограммы СИБК, из которых видно, что разветвленные образцы имеют полимодальное молекулярно-массовое распределение в отличие от бимодального распределения образцов, полученных без РА.

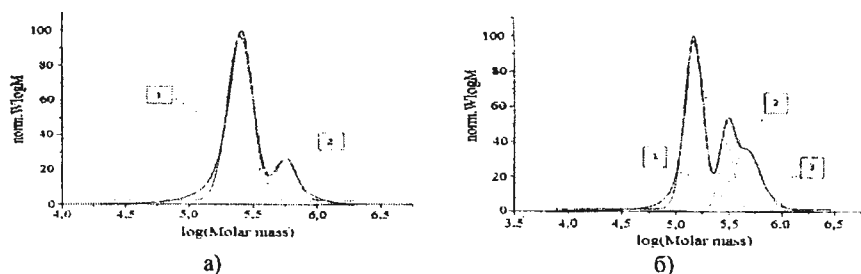


Рис. 8. ГПХ СИБК, полученного с применением системы *n*-бутиллитий – ТГФН – ТМЭДА (1/0,1/0,2); а) до разветвления; б) после разветвления.

Известно, что некоторые ЭД могут оказывать влияние на процесс разветвления каучука. С целью определения влияния алколюатов щелочных металлов на степень разветвления были проведены эксперименты, результаты которых (рис. 9) показали, что повышение количества ТГФН при постоянных дозировках разветвляющих агентов ( $\text{SnCl}_4/\text{Li}=1/10$ ), снижает степень разветвления в конечном продукте. Вероятно, причиной этого является понижение реакционной способности лития, образующего комплекс с ТГФН и с  $\text{SnCl}_4$ , а также протекание реакции между ТГФН и РА.

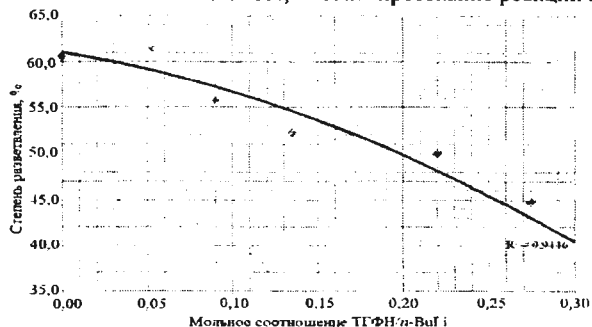


Рис. 9. Зависимость степени разветвления полимера от мольного соотношения ТГФН/*n*-BuLi ( $\text{SnCl}_4/n\text{-BuLi} = 1/10$ ).

В свою очередь, конечная функционализация каучука полярными группами позволяет улучшить сочетаемость полимера с перспективными наполнителями резин.

Выбор функционализирующего агента (ФА) определялся, исходя из следующих положений: во-первых, этот агент должен обладать высокой скоростью взаимодействия с «живущими» концами  $\text{P-Li}^+$ , приводя к образованию прочных химических связей; во-вторых, реакция ФА с «живой» полимерной цепью должна протекать селективно; в-третьих, модификатор должен иметь в своем строении такие функциональные группы, которые в составе полимерных цепей каучука обеспечивали бы улучшение упруго-гистерезисных и физико-механических свойств резин на его основе за счет повышения термодинамической совместимости каучука с наполнителем.

Исходя из вышесказанного, в диссертационной работе в качестве ФА использовали кетон Михлера и *N*-метилпирролидон. Реакция функционализации проводилась при температуре 60°C. О полноте протекания реакции судили по наличию или отсутствию модификаторов в водном растворе после дегазации каучука. Количественную оценку проводили с применением методов газовой хроматографии.

Предполагаемые реакции взаимодействия модификаторов с полимерной цепью приведены на схемах 4 и 5. Стоит отметить, что взаимодействие модификаторов про-

исходит по разным направлениям. В случае кетона Михлера присоединение идет по карбонильной группе и далее при взаимодействии с водой на конце полимерной цепи помимо азотных групп образуется гидроксильная группа OH.

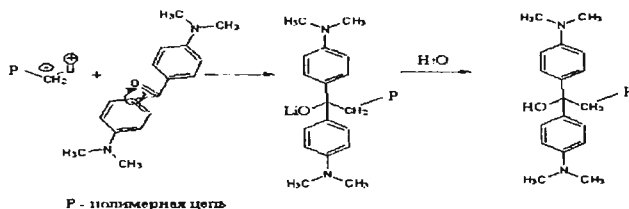


Схема 4. Пример реакции взаимодействия кетона Михлера с полимерной цепью.

В случае использования в качестве ФА N-метилпирролидона взаимодействие полимерной цепи происходит также по карбонильной группе, но образующееся при реакции соединение 1 (схема 5) является нестабильным, происходит раскрытие цикла пирролидона с образованием менее активной связи N-Li в соединении 2. При взаимодействии соединения 2 с водой образуется соответствующий амин 3.

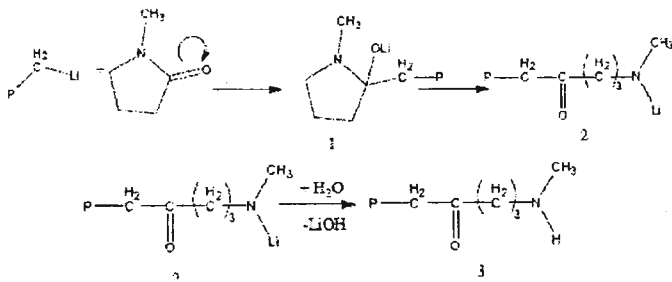


Схема 5. Пример реакции взаимодействия N-метилпирролидона с полимерной цепью.

Однако в случае присутствия в реакционной массе избыточного количества N-метилпирролидона возможны и дальнейшие превращения соединения 2, приводящие к наращиванию длины полимерных цепей за счет присоединения дополнительных молекул циклического амина. Это приводит к увеличению числа полярных групп, содержащихся в полимере. Возможны и побочные реакции внутримолекулярной циклизации.

Наличие в структуре сополимера функциональных групп, например, аминного типа, позволяет улучшить распределение усиливающих наполнителей в матрице каучука (сополимера), что в свою очередь приводит к уменьшению гистерезисных потерь и повышению износостойкости. С учетом того, что разветвление каучуков является одним из эффективных способов повышения их технологичности, функционализированный полярными группами каучук разветвленного строения должен обладать всеми перечисленными преимуществами разветвленного и модифицированного каучуков.

Между тем, одновременная реализация двух указанных подходов в одном реакторе, как правило, нерас реализуема ввиду протекания возможных реакций между раз-



ветвляющим и функционализирующим агентом. Одним из возможных решений в данном случае являлся комбинированный подход, суть которого заключалась в проведении процесса в двух параллельных реакторах, в каждом из которых проводили полимеризацию. В первый реактор по завершению реакции полимеризации подавали разветвляющий агент ( $\text{SnCl}_4$ ), реакцию проводили в течение 30 мин при температуре  $60^\circ\text{C}$ , а во второй реактор подавали по завершении процесса функционализирующий агент (кетон Михлера, N-метилпирролидон), реакцию проводили в течение 15-20 мин при той же температуре. Дозировка ФА составляла 1 ммоль на 100 г мономеров. Дозировка РА составляла  $\text{SnCl}_4/\text{Li}=1/10$ . Последующее смешение полимеризационных потоков друг с другом в определенных соотношениях давало требуемый материал.

В данной работе было реализовано несколько вариантов смешения разветвленной и функционализированной частей – соответственно 70/30, 50/50 и 30/70. В результате экспериментов установлено, что для достижения необходимой степени разветвления каучука (30-40%) целесообразно получать каучук с содержанием разветвленной части 70%, а модифицированной – 30%.

Таким образом, в диссертационной работе разработана тройная иницирующая система, обеспечивающая возможность получения как линейного немодифицированного СИБК, так и модифицированного СИБК требуемого состава и микроструктурных характеристик с использованием различных подходов (табл. 7).

Таблица. 7. Характеристики линейного, разветвленного, модифицированного и разветвленно-модифицированного СИБК

Параметры и свойства	СИБК	СИБК*	СИБК-1	СИБК-2	СИБК*-md
N-метилпирролидон	-	-	+	-	+
Кетон Михлера	-	-	-	+	-
Разветвляющий агент	-	$\text{SnCl}_4$	-	-	$\text{SnCl}_4$
Стирола, масс. %	30	29	29	28	29
1,2-звенья на бутадиеновую часть, масс. %	35	38	35	39	36
3,4-звенья на изопреновую часть, масс. %	49	48	49	46	45
Вязкость по Муни	50	63	50	55	54
$T_g$ , $^\circ\text{C}$	-22	-22	-23	-23	-24

Примечание: СИБК\* – разветвленный образец, СИБК\*-md – разветвленно-модифицированный

Заключительным этапом работы являлось испытание синтезированных стирол-изопрен-бутадиеновых каучуков, в том числе и полученных посредством химической модификации, в составе резиновых смесей для протектора. Основной целью этапа было выяснение эффективности замены комбинации двух или трех каучуков на СИБК, а также изучение влияния химической модификации на такие важные свойства резиновых смесей и вулканизатов, как физико-механические и упруго-гистерезисные.

#### 4. Резиновые смеси и вулканизаты на основе СИБК

Апробацию линейного немодифицированного СИБК в составе резиновых смесей для протектора проводили с использованием рецептуры со следующей каучуковой составляющей: 10 м.ч. СКИ-3 + 45 м.ч. ДССК-2560 + 45 м.ч. СКД-НД. В предложенной рецептуре осуществляли полную замену каучуков на СИБК.

Исследования показывают (табл. 8), что при использовании СИБК вместо комбинации каучуков значительно снижаются энергозатраты на приготовление резиновых композиций. Кроме того, отличительной особенностью резиновых смесей с СИБК является меньший эффект Пейна, оцениваемый по степени изменения упругой составляющей комплексного динамического модуля  $G'$  при увеличении деформации сдвига ( $\Delta G'$ ) и характеризующий распределение наполнителя в полимерной матрице. Меньший эффект Пейна соответствует лучшему распределению наполнителя в полимере и уменьшению взаимодействия между частицами наполнителя. Так, у опытной смеси с СИБК эффект Пейна по сравнению с эталоном снижается на 20 %.

Таблица. 8. Сравнительная характеристика исходного образца СИБК с эталоном

Показатель	Эталон (ДССК-2560/СКД-НД/СКИ-3)	СИБК (100%)	Улучшение, % по сравнению с эталоном
Энергозатраты при резинотемении, Вт×час/кг (1ст/2ст)	40,7/10,6	28,2/8,4	+31
Эффект Пейна, $\Delta G$ (кПа)	85,54	65,2	+20
Показатель сопротивления качению, $\text{tg} \delta$ 60 °С (ДМА, 10Гц)	0,160	0,155	+4
Показатель сцепления с мокрой дорогой, $\text{tg} \delta$ 0 °С (ДМА, 10Гц)	0,193	0,495	+156
Истираемость, усл.ед.	3,0	2,5	+17

Можно предположить, что замена комбинации каучуков на один позволяет более полно использовать энергию, затрачиваемую при смешении, на диспергирование наполнителя в полимерной матрице, поскольку из процесса смешения исключаются стадии диспергирования и внедрения полимера в полимер.

К преимуществам резин на основе немодифицированного СИБК можно также отнести более высокое значение тангенса угла механических потерь ( $\text{tg} \delta$  при 0 °С), коррелирующее с повышенным сцеплением с мокрой дорогой. При этом показатель потерь на качение, определяемый по величине значения  $\text{tg} \delta$  при 60 °С, практически не изменяется.

При апробации разветвленного СИБК в резинах в качестве эталона сравнения использовали линейный немодифицированный СИБК с теми же молекулярно-массовыми и микроструктурными характеристиками. Испытания каучуков проводились по рецептуре со следующей каучуковой составляющей: ДССК-2560 (80 м.ч.) + СКИ-3 (20 м.ч.).

В комплексе по всем показателям, характеризующим распределение наполнителя в матрице каучука, разветвленный образец не уступает линейному немодифицированному.

К преимуществам резин на основе разветвленного СИБК можно отнести улучшение показателя сцепления с обледенелой дорогой ( $\text{tg} \delta$  при минус 20 °С) на 44%, улучшение показателя сцепления с мокрой дорогой ( $\text{tg} \delta$  при 0 °С) на 22% и улучшение износостойкости образца на 2% по сравнению с линейным немодифицированным СИБК.

При сравнительных испытаниях функционализированных СИБК в резинах в качестве эталона сравнения использовался немодифицированный СИБК.

Исследования показывают (табл. 9), что при использовании модифицированного СИБК в составе резиновых смесей происходит снижение энергозатрат на 3-8% в процессе смешения по сравнению с эталоном (немодифицированным СИБК).

В целом физико-механические свойства вулканизатов на основе модифицированных СИБК находятся на одном уровне с эталоном и также не зависят от типа модификатора. Однако происходит заметное улучшение износостойкости на 5-17% для модифицированного образца по сравнению с линейным. Стоит отметить, что образцы, функционализированные N-метилпирролидоном, превосходят образцы, функционализированные кетоном Михлера.

К преимуществам резин на основе модифицированных СИБК можно отнести и улучшение гистерезисных характеристик ( $\text{tg}\delta$  (60 °C)) на 6-14% (RPA-2000) и на 11-22% (DMA 242 C)), по сравнению с эталоном. Кроме того, при использовании модифицированных образцов в составе резиновых смесей наблюдается и улучшение такого показателя, как сцепление с мокрой дорогой ( $\text{tg}\delta$  (0 °C)) на 14-16%.

Таблица. 9. Сравнительная характеристика модифицированных образцов СИБК

Свойство	СИБК	СИБК-1 (N-метилпирролидон)	СИБК-2 (кетон Михлера)
Энергозатраты при резиносмешении, кВт·час/кг (1ст/2ст/3ст)	13,7/10,5/4,3	12,7/10,4/4,5	13,2/8,4/4,1
Улучшение свойств, %		+3	+8
Эффект Пейна, $\Delta G$ (кПа)	31,5	29,9	30,7
Улучшение свойств, %		+5	+3
Показатель сопротивления качению, DMA/RPA	0,251/0,209	0,216/0,163	0,235/0,187
Улучшение свойств, %		+14/+22	+6/+11
Показатель сцепления с мокрой дорогой	0,486	0,555	0,564
Улучшение свойств, %		+14	+16
Истираемость по Шоппер-Шлобаху, $\cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}$	5,32	4,39	5,14
Улучшение свойств, %		+17	+3

В табл. 10 приведены результаты испытаний для СИБК, модифицированного за счет применения комбинированного подхода «функционализация + разветвление».

Из приведенных данных следует, что резиновые смеси и вулканизаты на основе разветвленно-модифицированного СИБК имеют ряд преимуществ по сравнению с эталоном (линейным СИБК): улучшенное распределение кремнекислотного наполнителя в матрице каучука на 9%, улучшение износостойкости на 6% и улучшение гистерезисных характеристик на 21% (RPA), при этом физико-механические свойства находятся на уровне эталона.

Таблица. 10. Результаты сравнительных испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе разветвленно-модифицированного СИБК

Свойство	СИБК	СИБК*-Мд
Эффект Пейна, $\Delta (G'_{1\%} - G'_{43\%})$ , кПа	57,34	52,13
Улучшение свойств, %		+9
Истираемость	4,14	3,91
Улучшение свойств, %		+6
Показатель сопротивления качению $\text{tg}\delta$ 60 °С	0,129	0,102
Улучшение свойств, %		+21
Условное напряжение при 100% удлинении ( $M_{100}$ ), МПа	1,9	2,4
Условное напряжение при 300% удлинении ( $M_{300}$ ), МПа	7,6	9,5
Условная прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ), МПа	18,5	21,0
Относительное удлинение при разрыве ( $E_{отн}$ ), %	600	560

Исходя из совокупности экспериментальных данных (табл. 11), комбинированный способ модификации позволяет получать образец, который по всем ключевым показателям превосходит не только линейный СИБК, но и эталон, состоящий из комбинации двух или трех каучуков.

Таблица. 11. Обобщенные результаты сравнительных испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе СИБК, модифицированного различными способами

Свойство	Эталон (ДССК/ СКД/СКИ)	СИБК (лин.)	СИБК-1 N-метил- пирролидон	СИБК-2 кетон Михлера	СИБК*- Мд
Эффект Пейна (качество диспергирования с белой сажей), $\Delta (G'_{1\%} - G'_{43\%})$ , кПа	67,33	57,34	52,50	53,10	52,13
Улучшение свойств, %		+18	+22	+21	+26
Истираемость по Шоппер-Шлобаху, $\cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}$	5,01	4,14	3,40	4,00	3,91
Улучшение свойств, %		+17	+32	+20	+22
Показатель сопротивления качению $\text{tg}\delta$ 60 °С	0,135	0,129	0,108	0,119	0,102
Улучшение свойств, %		+5	+20	+12	+25
Показатель сцепления с мокрой дорогой $\text{tg}\delta$ 0 °С	0,234	0,490	0,555	0,560	0,559
Улучшение свойств, %		+109	+137	+139	+139
Условное напряжение при 100% удлинении ( $M_{100}$ ), МПа	2,3	1,9	2,1	1,8	2,4
Условное напряжение при 300% удлинении ( $M_{300}$ ), МПа	7,3	7,6	8,6	8,1	9,5
Условная прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ), МПа	16,8	18,5	20,6	18,7	21,0
Относительное удлинение при разрыве ( $E_{отн}$ ), %	460	600	570	610	560

Таким образом, концевая модификация тройного сополимера, а также применение комбинированного способа позволяют получать образцы СИБК, резиновые смеси и вулканизаты на основе которых характеризуются улучшенным комплексом свойств (упруго-гистерезисными, физико-механическими, вулканизационными и вязкоупругими) по сравнению с немодифицированным линейным тройным сополимером, а также по сравнению с эталоном, состоящим из комбинации трех каучуков (ДССК+СКД+СКИ).

## ВЫВОДЫ

1. На основе методов анионной полимеризации под действием иницирующих систем на основе литийорганического инициатора в присутствии электронодонорных агентов разработан способ синтеза тройных сополимеров стирола, изопрена и бутадиена и предложены эффективные подходы к их химической модификации.

2. Изучены основные кинетические закономерности процессов сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена (скорость роста, константы роста, энергия активации, константа передачи цепи) в углеводородных растворителях под действием различных иницирующих систем на основе *n*-бутиллития и различных электронодонорных добавок.

3. Впервые рассчитаны константы сополимеризации для трех мономеров: стирол, изопрен и бутадиен, протекающей в присутствии бинарных и тройных иницирующих систем на основе *n*-бутиллития. Результаты подтверждены двумя методами (Майо–Льюиса, Келена и Тюдеша).

4. На основании экспериментальных исследований и кинетических расчетов предложены обоснованные подходы к регулированию микроструктуры тройного сополимера. Установлены оптимальные характеристики (содержание 35–45% масс. 1,2-полибутадиеновых звеньев и 40–50% масс. 3,4-полиизопреновых звеньев), позволяющие достичь улучшенного комплекса свойств резиновых смесей на основе опытного стирол-изопрен-бутадиенового каучука (СИБК).

5. Изучены и определены эффективные условия химической модификации СИБК путем реакций разветвления (30–50% разветвления) с участием тетрахлорида олова ( $\text{РА/}n\text{-BuLi} = 1/10 - 1/40$ ) и функционализации по концам цепи за счет реакции с кетоном Михлера или *N*-метилпирролидоном (дозировка ФА равна 1 ммоль на 100 г мономеров).

6. Разработан двухпоточный способ получения разветвленно-модифицированного СИБК с выбранным оптимальным соотношением разветвленной и модифицированной частей (70/30) и проведена сравнительная оценка свойств резиновых смесей и вулканизатов на его основе.

7. Показано, что в сравнении с немодифицированным СИБК, резиновые смеси на основе СИБК, модифицированного *N*-метилпирролидоном, и на основе разветленно-модифицированного каучука обладают улучшенными упруго-гистерезисными (снижены потери на качение на 14–21%, улучшено сцепление с дорогой на 14%), физико-механическими свойствами и улучшена износостойкость на 6–17%.

8. Доказана перспективность использования тройных модифицированных каучуков в производстве высококачественной резины для производства шин премиум класса с улучшенными эксплуатационными характеристиками путем полной замены в резиновых смесях комбинации из двух или трех каучуков (СКИ, СКД, ДССК) на один.

## **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации**

1. Пронькина (Будеева), А.В. Основные направления развития синтетических каучуков СКИ, СКД, БСК и БК / В. И. Аксенов, А.И. Рахматуллин, Д.А. Максимов, А.В. Пронькина // Промышленное производство и использование эластомеров. – Москва, 2011. – № 4. – С. 3-6
2. Будеева, А.В. Влияние электронодонорных добавок на микроструктуру тройного сополимера стирола, изопрена и бутадиена / А.В. Будеева, А.И. Рахматуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, С.С. Галибеев, В.И. Аксенов // Каучук и резина. – Москва, 2011. – №6. – С.4-6
3. Будеева, А.В. Влияние молекулярно-массовых характеристик тройного сополимера стирола, изопрена и бутадиена на свойства резин, наполненных осаждёнными кремниесекислотными наполнителями / А.В. Будеева, А.И. Рахматуллин, С.В. Туренко, Ю.М. Казаков, В.И. Аксенов, С.И. Вольфсон // Промышленное производство и использование эластомеров. – Москва, 2012. – №1. – С. 17-21

### **Материалы конференций**

4. Пронькина (Будеева), А.В. Синтез тройного сополимера бутадиена, изопрена и стирола на основе анионной каталитической системы алкиллитий-третичные диамины / А.В. Пронькина, А.И. Рахматуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, С.С. Галибеев, В.И. Аксенов // Материалы «Научно-практической конференции. Проблемы и инновационные решения в химической технологии «ПИРХТ-2010»». – Воронеж, 2010. – С. 30-31.
5. Пронькина (Будеева), А.В. Синтез тройного сополимера бутадиена, изопрена и стирола с использованием анионных каталитических систем / А.В. Пронькина, А.И. Рахматуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, С.С. Галибеев, В.И. Аксенов // Материалы второй Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина. – Москва, 2010. – С. 132-133.
6. Пронькина (Будеева), А.В. Влияние различных анионных каталитических систем на свойства тройного сополимера бутадиена, стирола и изопрена / А.В. Пронькина, А.И. Рахматуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, С.С. Галибеев, В.И. Аксенов // Материалы шестнадцатой международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». – Москва, 2010. – С. 51-52.
7. Пронькина (Будеева), А.В. Изучение кинетики сополимеризации бутадиена, изопрена и стирола на каталитической системе бутиллитий: тетрагидрофурурилалат натрия / А.В. Пронькина, А.И. Рахматуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, С.С. Галибеев, В.И. Аксенов // Материалы 13-ой Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - 5 кирпичниковские чтения». – Казань, 2009. – С.107.
8. Пронькина (Будеева), А.В. Результаты апробации тройного сополимера стирола, изопрена и бутадиена в протекторных резинах / А.В. Пронькина, А.И. Рахматуллин, Ю.М. Казаков, С.В. Туренко, С.С. Галибеев, В.И. Аксенов, С.И. Вольфсон // Материалы 17-ой Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». – Москва, 2011. – С.47.
9. Пронькина (Будеева), А.В. Изучение кинетики сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена на анионных каталитических системах / А.В. Пронькина, А.И.

Рахматуллин, Ю.М. Казаков, В.И. Аксёнов, С.И. Вольфсон // Материалы Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Москва, 2011. – Т. 2. – С. 79.

10. Пронькина (Будеева), А.В. Синтез тройного сополимера стирола, изопрена и бутадиена с высоким содержанием виниловых звеньев / А.В. Пронькина, А.И. Рахматуллин, Ю.М. Казаков, С.И. Вольфсон // Материалы седьмой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург, 2011. – С. 26.

11. Будеева А.В. Влияние полярных добавок на кинетику и механизм сополимеризации стирола, изопрена и бутадиена // Материалы 19-ой Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2012» – Москва, 2012. – С.89.

#### Патенты

12. Пат. России № 2487137 МПК<sup>6</sup> C08C19/44, C08F36/06, C08F36/08, C08F136/06, C08F236/06, C08F236/08, C08F236/10, C08L25/04, C08L53/02. Способ получения разветвленных функционализированных диеновых (со)полимеров. (двупоточковый) / А.В. Будеева, А.И. Рахматуллин, В.И. Аксенов, А.В. Рогалев; патентообладатель ОАО "СИБУР Холдинг"; заявл. 4.10.2012; опубл. 10.04.2013.

13. Заявка на патент № 2011139767. Способ получения разветвленных функционализированных диеновых (со)полимеров. / А.В. Пронькина (Будеева), А.И. Рахматуллин, В.И. Аксенов, А.В. Рогалев, Т.М. Зильберштейн; ОАО "СИБУР Холдинг"; положительное решение (12.07.2013) о выдаче патента по заявке от 29.09.2011.

14. Пат. WO 2013051966 A1. Method for producing branched functionalized diene (co)polymers / Anna Viktorovna Budeeva, Artur Igorevich Rakhmatullin, Alexander Viktorovich Rogalev, Viktor Ivanovich Aksenov; Open Joint Stock Company "Sibur Holding"; заявл. 03.10.2012; опубл. 11.04.2013.

Примечание: Пронькина Анна Викторовна сменила фамилию в 2011 году на Будеева Анна Викторовна

Сонскатель



102

Подписано в печать 1.10.2013г.

Тираж 100 экз. Заказ №11013

Отпечатано в ООО «НИП»

Г. Томск, ул. Советская, 47

Тел. 53-14-70